

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-13096

(43)公開日 平成6年(1994)1月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 8/06		R		
B 0 1 J 8/04	3 1 1	Z 9041-4G		
	8/06	3 0 1 9041-4G		
C 0 1 B 3/38				
H 0 1 M 8/04		Z		

審査請求 未請求 請求項の数6(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-190118

(22)出願日 平成4年(1992)6月25日

(71)出願人 000000099

石川島播磨重工業株式会社  
東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72)発明者 中沢 健三

東京都江東区豊洲三丁目1番15号 石川島  
播磨重工業株式会社東二テクニカルセンタ  
ー内

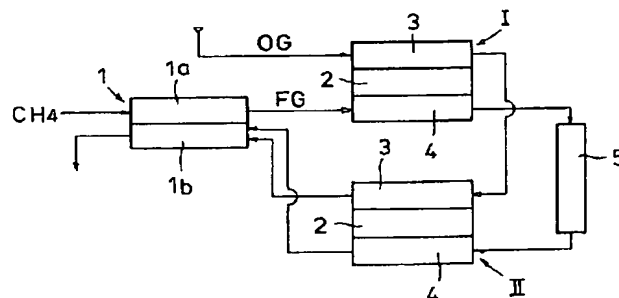
(74)代理人 弁理士 坂本 光雄

(54)【発明の名称】 燃料電池発電装置における改質方法及び装置

(57)【要約】

【目的】 簡単な構造で高改質率を得る。

【構成】 メタン等の原燃料をH<sub>2</sub>及びCOに改質する改質器1と、該改質器1で改質されたガス中のH<sub>2</sub>を消費してH<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>として排出する燃料極4を有する燃料電池Iとを有する発電装置において、上記燃料電池Iの下流側に改質器5を設ける。改質器5は容器内に改質用触媒を充填した簡単な構造とし、容器の一端側からガスを導入して他端側から排出させる。この間に、改質器1で未改質のまま残っている原燃料を、燃料極出口ガスに含まれている水蒸気と燃料極出口ガスの保有する顕熱のみで改質し、全体として改質率を高める。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料電池の燃料極から排出される燃料極出口ガス中に含まれている未改質の原燃料を、上記燃料極出口ガス中に含まれる水蒸気と該燃料極出口ガスのもつ顕熱のみを利用して改質させることを特徴とする燃料電池発電装置における改質方法。

【請求項2】 炭化水素を含む原燃料を改質する改質器と、該改質器で改質されたガス中の水素を利用して発電する燃料電池とを備える発電装置における上記燃料電池の下流側に、上記燃料電池の上流側にある上流側改質器で未改質の原燃料を燃料極出口ガス中の水蒸気と該燃料極出口ガスのもつ顕熱のみで改質させるための容器内に改質用触媒を充填してなる改質器を、少なくとも1つ設置したことを特徴とする燃料電池発電装置における改質装置。

【請求項3】 燃料電池下流側の改質器を、円筒状又は管状の容器本体の一端又は両端に改質用触媒交換用の蓋を備えた構成とする請求項2記載の燃料電池発電装置における改質装置。

【請求項4】 燃料電池下流側の改質器内に充填した改質用触媒を複数のブロック別に区画分割し、炭酸塩により劣化する改質用触媒をブロックで交換できるようにする請求項2記載の燃料電池発電装置における改質装置。

【請求項5】 燃料電池下流側の改質器を、少なくとも内外2重筒構造として、内筒内又は内外筒間に改質用触媒を充填した請求項2記載の燃料電池発電装置における改質装置。

【請求項6】 内外筒間又は内筒内から改質用触媒の充填部へガスを流す途中に、燃料極出口ガス中の炭酸塩蒸気を吸着させる装置を設置してなる請求項5記載の燃料電池発電装置における改質装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は燃料の有する化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換するエネルギー部門で用いる燃料電池発電装置の発電効率を高めるために燃料電池に用いる原燃料の改質率を高めるようにする改質方法及び装置に関するものである。

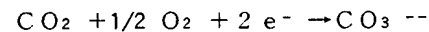
## 【0002】

【従来の技術】 燃料電池のうち、熔融炭酸塩型燃料電池は、多孔質物質に電解質として熔融炭酸塩をしみ込ませてなる電解質板（タイル）を、燃料極と酸素極（空気極）とで挟み、燃料極側へ燃料ガスを供給すると共に、酸素極側へ酸化ガスを供給するようにしたものを1セルとし、各セルをセパレータを介し多層に積層してスタックとした構成としてある。

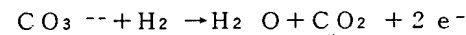
【0003】 従来、かかる熔融炭酸塩型燃料電池を用いた発電装置は、メタン、LPG、ナフサ、等の炭化水素を原燃料とし、これら原燃料に、通常は2～4倍（モル比）の水蒸気を混入し、改質用触媒の存在下で600～

900℃の温度で接触させて、原燃料を水蒸気改質し、得られた改質ガスを燃料ガスとして燃料電池の燃料極へ供給するようにしてあり、一方、燃料電池の酸素極には、予熱された空気や、改質器で加熱源として用いた燃焼ガスの排ガスを酸化ガスとして供給するようにし、酸素極側での反応と燃料極側での反応を行わせて発電させるようにしてある。

【0004】 従来の熔融炭酸塩型燃料電池発電装置は、基本的には図9に概略を示す如く、メタンCH<sub>4</sub>の如き原燃料（以下、説明の便宜上、代表例としてメタンについて説明する）を改質してH<sub>2</sub>とCOにする改質器1があり、且つ該改質器1で改質された燃料ガス（H<sub>2</sub>、CO）FGを燃料電池Iの燃料極4に供給するようにし、一方、電解質板2を挟んで配置される酸素極3には、酸化ガスOGを供給するようにした構成としてあり、上記酸素極3側で、



の反応が行われて、炭酸イオンCO<sub>3</sub><sup>--</sup>が生じると、この炭酸イオンCO<sub>3</sub><sup>--</sup>が電解質板2中を泳動して燃料極4側に到達し、燃料極4側では、供給された上記燃料ガスIが流れる間に、

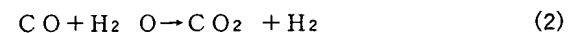
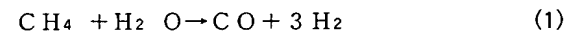


の反応が行われるようにしてある。

【0005】 上記熔融炭酸塩型燃料電池における反応においては、改質器1で改質されたガスのみが寄与し、原燃料のメタンCH<sub>4</sub>は不活性である。したがって、改質されて燃料極4に供給される燃料ガスFG中に含まれるCH<sub>4</sub>の比率は、燃料電池の発電効率に直接影響するものであり、残留しているメタンの量を限りなく零に近づけること、すなわち、改質率を限りなく100%に近づけることが望まれるところである。

【0006】 改質器1でのメタンCH<sub>4</sub>の改質反応では、種々の反応が同時に考えられるが、事実上、次の2つの反応に集約される。

## 【0007】



上記CH<sub>4</sub>の改質においては、圧力が低くなるに従い、又、温度が高くなるほど、残留CH<sub>4</sub>の量は減少することが知られている。上記改質反応式(1)は吸熱反応、COシフト反応式(2)は反熱反応であるが、全体としては吸熱であるから、改質器1では加熱してやらなければならない。熱経済上からは、水蒸気とCH<sub>4</sub>の比（S/C＝R）は出来るだけ低く保って所要のCH<sub>4</sub>濃度を得ることが望ましく、出口CH<sub>4</sub>濃度10%の場合について、圧力、温度の関係をRをパラメーターにとって表わすと、図10のようになる。すなわち、Rを一定にして改質圧力を上げれば、一定のCH<sub>4</sub>濃度を得るためには、図9から改質温度を上げなければならないことがわかる。したがって、改質器としては、高温高压に耐える

ものとして、一般に、 $25Cr-20Ni$ の超鋼が使用されている。しかし、使用温度が上がれば、材料の耐用年数は著しく短くなるので、現在では、工業的に使用される材質の最高使用可能温度は $950^{\circ}C \sim 1000^{\circ}C$ とされている。

【0008】なお、上記した改質器1での反応式(1)と(2)は、ほとんど同時に進行されているが、ここでは、単純化するために、近似的にすべて(1)+(2)とし、  
 $CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$

なる反応が行われるものとする。又、燃料電池の反応により $CO_2$ の成分が増加するが、この $CO_2$ 成分の増加は、どちらかといえば改質反応を促進する働きがあり、よい効果が期待できるので、実害がなく、したがって、無視している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】ところが、燃料電池プラントの発電効率Aは、図9に示している改質器の改質率Bと、燃料電池Iの発電効率Cの積で決ってくる。つまり、  
 $A = B \times C$   
 である。

【0010】したがって、燃料電池発電プラントの発電効率(総合発電効率)Aを上げるためには、改質率Bを限りなく100%に近づけることが望ましいが、上述した如く、改質率を高くするには、圧力を低くするか、温度を高くすることにより可能である。

【0011】一方、燃料電池の発電効率Cを高くするには、図11に示す如く、システム圧力を上昇させて行くことにより高くして行くことができる。したがって、上記総合発電効率Aを高めるためには、燃料電池の発電効率Cを上昇させる目的でシステム圧力を上昇させればよいが、その反面、改質率Bは圧力の上昇とともに低下してしまうことになる。

【0012】たとえば、改質温度 $780^{\circ}C$ を一定として、圧力を上げると、改質率Bは、図12に示す如く、低下して行き、その結果、総合発電効率Aも低下する。圧力8atmにおいて、3atmにおけるよりも総合発電効率Aを向上させるためには、改質温度を $865^{\circ}C$ 以上とし、改質率Bを0.96以上としなければならない。更に、改質率を高めて99%を得るためには更に高温で改質しなければならないことになり、技術的に困難となってくる。

【0013】そこで、本発明は、圧力が高くても簡単な構成で改質率を100%に近付くように向上させることができるようにしようとするものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために、上流側の改質器で改質されて燃料電池の燃料極へ供給され更に該燃料極から排出されたガス中に残留している未改質燃料を、燃料電池の燃料極側の反応

で得られた水蒸気と該ガスのもつ顕熱のみを利用して改質させ、残留未改質燃料を減少させるようにする方法及び装置とする。

【0015】又、装置としては、容器内に改質用触媒を充填し、容器の一方の入口から燃料極出口ガスを容器内に導入して改質用触媒と接触させながら通過させ、容器の他方の出口から排出させるようにした構成とする。

又、上記容器を、円筒状又は管状とし、且つ一端又は両端に改質用触媒の交換用蓋を設けた構成としてもよい。

【0016】更に、上記容器内に充填する改質用触媒を複数のブロックに区画し、ブロックとした改質用触媒を部分的に交換できるようにすることとしてもよい。

【0017】更に又、上記容器を2重構造として、内筒内又は内筒と外筒との間に改質用触媒を充填する構成としてもよく、更に、上記の改質用触媒充填部への入口近くに、炭酸塩吸着剤を設置し、改質用触媒充填部と平行に流れた燃料極出口ガスが炭酸塩吸着剤を通過して改質用触媒と接触しながら通過するような構成とすることができ

【0018】

【作用】燃料電池の燃料極から排出されたガスを改質することにより、上流側の改質器で未改質のまま残留している原燃料を減少させることができ、高圧でも全体として高い改質率が得られることになる。上記燃料極出口ガスの改質では、該燃料極の反応で生じた水蒸気とガスの保有する顕熱のみを利用するだけであるため、簡単な構成で高改質率が実現できることになる。

【0019】又、改質器としての容器を長さ方向にフリーとしておくことにより、温度差で伸縮することがあっても熱伸縮を吸収することが可能となる。

【0020】更に、燃料極出口ガスには、改質用触媒を劣化させる炭酸塩の水蒸気が含まれているが、改質用触媒をブロック別に区画しておけば、劣化した部分のみを交換できる。又、容器を2重構造として内筒内又は内外筒間に改質用触媒を充填することにより、燃料電池の燃料極からの排ガスを内筒と外筒の間又は内筒内を反転させ、再生式熱交換を行わせることができ、改質部分の出口付近が燃料電池の燃料極より排出された直後のガスにより加熱されることになって、改質器出口温度を最高に維持することができることになる。又、炭酸塩吸着剤を設置しておけば、改質用触媒の劣化を未然に防止することが可能となる。

【0021】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照して説明する。

【0022】図1は本発明を実施する熔融炭酸塩型燃料電池発電装置の概要の一例を示すもので、図9に示したと同様に、電解質板2を酸素極3と燃料極4で両面から挟み、酸素極3側へ酸化ガスOGを供給すると共に、燃料極4側へ燃料ガスFGを供給するようにしてある熔融

5

炭酸塩型燃料電池 I の上流側に、改質用触媒を充填した改質室 1 a と、燃焼室 1 b とからなる改質器 1 を設置し、原燃料としてのメタン  $\text{CH}_4$  を改質室 1 a に導入して改質反応を行わせることにより改質し、改質された燃料ガス FG を燃料極 4 に燃料として供給するようにし、更に、上記燃料電池 I の下流側に別の燃料電池 II を設置して直列に接続し、下流側の燃料電池 II の酸素極出口ガスの一部及び燃料極出口ガスを改質器 1 の燃焼室 1 b に導入し、燃料電池の燃料極で未消費である  $\text{H}_2$  や  $\text{CO}$  及び改質器 1 で未改質のまま残った原燃料（メタン）を燃焼室 1 b で燃焼させるようにした構成において、上記燃料電池 I の燃料極 4 から排出されたガス（燃料極出口ガス）中に含まれている未改質原燃料、すなわち、上流側の改質器 1 で改質されずに残留しているメタンを、改質して減少させ、トータルとして改質率を高めるようにする。

【0023】そのために、燃料電池 I の燃料極 4 の出口側に、改質室のみからなる改質器 5 を設置し、該改質器 5 で燃料極出口ガスの顕熱のみで改質して残留メタン量の減少したガスを別の燃料電池 II の燃料極 4 へ供給させるようにする。

【0024】上記下流側の改質器 5 は、図 2 に一実施例を示す如く、筒状にした容器 6 の内部に、改質用触媒 7 を充填し、該容器 6 の一端側にガス入口 8 を設けると共に、他端側にガス出口 9 を設けた簡単な構成とする。

【0025】上記構成とした改質器 5 は、ガス入口 8 を燃料電池 I の燃料極 4 の出口に接続し、ガス出口 9 を、図 1 の例では燃料電池 II の燃料極 4 入口に接続させて用いるようにする。

【0026】上記改質器 5 での改質反応は、上流側の改質器 1 で未改質のまま残って燃料電池 I の燃料極 4 に入り且つ該燃料極 4 から排出されたガス中に含まれている未改質原燃料（残留メタン）を改質するために、上記燃料極 4 から排出された燃料極出口ガスを容器 6 内の改質用触媒 7 の充填部へ導入し、ここで、改質用触媒 7 と接触させながら燃料極出口ガス中に含まれている残留メタンを、燃料極 4 での電池反応により生じた水蒸気  $\text{H}_2\text{O}$  と燃料極出口ガスが保有している顕熱のみを利用して改質し、容器 6 のガス出口 9 から排出されるガス中に含まれる残留イオンを減少させて、全体として高改質率が得られるようにする。

【0027】上記燃料極出口ガスの有する顕熱のみで改質を行う改質器 5 において、上流側改質器 1 での未改質により残ったままの原燃料（メタン）の改質することにより、残留メタン量を減少できて、残留メタン量を減少させるほど全体としての燃料改質率を高めることができるが、実際上は、上記残留メタン量から直ちに改質率を求めることはできない。すなわち、燃料極出口ガス中には、燃料電池 I の燃料極 4 で消費されなかった水素  $\text{H}_2$  が残存しているので、改質の平衡条件を知るには、この

6

残存している  $\text{H}_2$  の量を改質前の  $\text{CH}_4$  と  $\text{H}_2\text{O}$  の量に換算して、燃料極出口ガス中に含まれている未改質原燃料としての  $\text{CH}_4$  と  $\text{H}_2\text{O}$  の量に加算した値を残留メタン量としなければならない。

【0028】ここで、上記燃料極出口ガス中の  $\text{H}_2$  量を改質前のメタン量に換算してその値を燃料極出口ガス中の残留メタンの量に加えた数値を等価メタン量とし、同時に、この  $\text{H}_2$  量に改質するために必要とした  $\text{H}_2\text{O}$  量を算出し、現在排ガス中に存在する  $\text{H}_2\text{O}$  量に足したものを等価水蒸気量として、このときの  $S/C$ 、すなわち、等価  $S/C = \text{等価水蒸気量} / \text{等価メタン量}$  を  $R$ 、等価メタン量の上流側改質器 1 入口における投入メタン量に対する比率を等価メタン率と、それぞれ定義すると、等価メタン率は、

$$p = 1 - Z$$

但し、 $Z = ur_1$

で表わされる。 $r_1$  は上流側改質器 1 の改質率、 $u$  は燃料電池 I の燃料利用率である。

【0029】等価メタン率がこのような簡単な関係式で表わされるのは、燃料電池の反応で  $\text{H}_2$  の消費によりそれぞれ等量の  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CO}_2$  が生成されるため、ガス組成中の「 $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 」の総和は常に一定という原理によっているからである。

【0030】今、投入メタン量を  $M$ 、等価メタン量を  $P$ 、等価水蒸気量を  $Q$ 、等価  $S/C$  を  $R$  とすると、等価メタン量  $P$  は、

$$P = (1 - r_1) M + (1 - u) r_1 M$$

であり、等価メタン率  $p$  は  $p = P/M$  であるから、

$$p = \{ (1 - r_1) M + (1 - u) r_1 M \} / M$$

$$= (1 - r_1) + (1 - u) r_1$$

$$= 1 - r_1 + r_1 - ur_1$$

$$= 1 - ur_1$$

$$= 1 - Z$$

但し、 $Z = ur_1$

となる。等価水蒸気量  $Q$  は、

$$Q = 4ur_1 + (3 - 2r_1) + 4r_1(1 - u) / 2$$

$$= 4ur_1 + 3 - 2r_1 + 2r_1 - 2r_1u$$

$$= 2ur_1 + 3$$

$$= 2Z + 3$$

但し、 $Z = ur_1$

となる。

【0031】更に、改質器 5 の改質率を  $r_2$ 、改質器 1 と 5 の総合改質率を  $r_t$  とすると、トータルとしての改質率  $r_t$  は、

$$r_t = Z(1 - r_2) + r_2$$

但し、 $Z = ur_1$

である。これは、改質器 5 を通過した後の残留メタン量を  $W$  とすると、 $W$  は、

$$W = P(1 - r_2)$$

で表わされる。トータルの改質率は、 $(1 - \text{残留メタン})$

7

量 $W$ ／投入メタン量 $M$ )であるから、  
 $1 - r_1 = W/M = P(1 - r_2)/M$   
 である。但し、  
 $P = (1 - r_1)M + (1 - u)r_1M$   
 $= (1 - Z)M$   
 であるから、  
 $1 - r_1 = (1 - Z)(1 - r_2)$   
 $r_1 = 1 - (1 - Z)(1 - r_2)$   
 $= Z(1 - r_2) + r_2$

の関係が成り立つのである。

【0032】そこで、本発明では、等価メタン率という概念を導入し、以下に示す条件で改質を行ったところ、全体として高改質率が得られた。

【0033】なお、従来の改質器が図1に示す改質器1のみである場合において、改質器1に供給される水蒸気とメタンの比率が3:1、すなわち、 $S/C = 3$ で、且つシステム圧力が8atmであるときの改質率は、最大でも95%で、このときの温度は850℃以上であるが、これよりも更に高改質率を得るためには、900℃以上の高温で改質しなければならないことになるが、この点本発明では低い改質温度で高改質率が得ることができる。

【0034】先ず、上流側改質器1での $S/C$ は、上記従来の場合と同じ $S/C = 3$ とし、システム圧力も8atmとした条件において、上記改質器1での改質温度=780℃、燃料電池Iでの燃料利用率=80%、燃料極出口ガスの出口温度=680℃、改質器5での等価メタン率=32%、等価 $S/C = 13.6$ 、改質温度=660℃の条件で実施したところ、上流側改質器1での改質率は84.6%であったが、燃料電池I下流の改質器5では97%の改質率が得られ、全体としては99%の高改質率が得られた。

【0035】次に、上流側改質器1での $S/C$ を3.5、システム圧力を2.7atmとした条件の下で、上流側改質器1の改質温度=660℃、燃料電池Iでの燃料利用率=70%、燃料極出口ガスの出口温度=680℃、改質器5での等価メタン率=44%、等価 $S/C = 10.5$ 、改質温度660℃の条件にて実施したところ、上流側改質器1での改質率は80%であったが、改質器5での改質率は97.5%であり、トータルとしての改質率(総合改質率)としては、98.9%の高改質率が得られた。

【0036】以上は本発明の一実施例について示したのであるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0037】図3は本発明の特徴とする改質器5を構成する容器6の他の例を示すもので、容器本体6aと蓋6bとからなる構成とし、容器本体6aを円筒状又は管状として、その内側に改質用触媒を充填するようにし、且つ容器本体6aの一端又は両端(図では両端の場合を示

8

している)に蓋6bを設けて、内部の改質用触媒の交換が容易にできるようにしたものである。

【0038】燃料電池Iの燃料極4から排出される燃料極出口ガス中には、改質用触媒を劣化させる炭酸塩蒸気が含まれており、この炭酸塩蒸気を含む燃料極出口ガスを容器内に導入して改質用触媒と接触させながら該燃料極出口ガスの顕熱のみで改質を行う際に、炭酸塩蒸気によって一部の改質用触媒が劣化するおそれがある。

【0039】その対策の1つとして、①劣化した改質用触媒を新しい改質用触媒と交換する方法と、②容器の中で再生式熱交換を行わせ、一旦450℃位まで温度を下げて炭酸塩蒸気を凝縮させ、ガス中より除去させると同時に改質器出口温度を高く維持する方法とがあるが、図3の実施例は、①の方法により劣化する一部の改質用触媒を定期的に交換することができるようにしたものであり、定期的に蓋6bを開けて一部の改質用触媒を交換することによって改質機能を維持させることを可能とする。又、図3の実施例では、図2に示す例の場合と同様に、ガス入口8から導入された燃料極出口ガスは改質のために一部の熱を消費し若干温度が低下したのちガス出口9から排出されるため、燃焼を全く行わずに該燃料極出口ガスの顕熱のみで改質を行う改質率の向上が図れると共に、設置に広いスペースをとることがない利点がある。

【0040】図4は別の実施例を示すもので、図3と同様な構成において、容器本体6a内に充填する改質用触媒7を容器本体6aの長手方向に複数(たとえば、3~5個)の区画に分割してブロック7a、7b、7c、7dとし、いずれかのブロックを犠牲触媒部として、燃料極出口ガス中の炭酸塩蒸気による劣化の度合いに応じて改質用触媒をブロックとして交換するようにしたものである。

【0041】この実施例によると、改質用触媒の交換が容易に且つ部分的にできる利点がある。

【0042】次に、図5(イ)は本発明の更に別の実施例を示すもので、前記した炭酸塩蒸気による改質用触媒の劣化の対策のうち、②の方法に対応させるようにしたものである。

【0043】すなわち、改質器5を構成する容器6の他の例として、容器本体6aを円筒状又は管状として内筒6cと外筒6dからなる2重構造とし、内筒6c内に改質用触媒7を充填して改質室とすると共に、外筒6dの一端側にガス入口8を、又、内筒6cの一端側にガス出口9をそれぞれ設け、且つ内筒6cの他端をフリーとして、ガス入口8から入った排ガスを内筒6cへ反転して流すことによりガスの再生式熱交換を行わせ、改質室出口温度を高く維持するようにしたものである。又、図5(ロ)は図5(イ)の変形例を示すもので、内筒6cと外筒6dの間に改質用触媒7を充填して改質室とし、一端側の中央部にガス入口8を設け、一端側の外筒6dに

ガス出口9を設けたものであり、内筒6c内を一端側から他端側へ流した排ガスを、内筒6cと外筒6dの間を反転させて再生式熱交換を行わせるようにするものである。

【0044】図6は別の実施例を示すもので、図5(イ)の構成において、該内筒6cの他端側と外筒6dとの間にセラミックスのフェルト等からなる炭酸塩吸着剤10をリング状に設置し、外筒6dの他端側に蓋6bを開閉自在に取り付けたものである。

【0045】ガス入口8から約700℃の燃料極出口ガスが入って来ると、このガスは外筒6dと内筒6cとの間を通過して他端側へ移り、ここで炭酸塩吸着剤10に接触する。燃料極出口ガス中の炭酸塩蒸気は、炭酸塩吸着剤10に付着すると共に、500℃以下に冷却されることにより凝結させられてガスより分離させられる。炭酸塩蒸気が除去された燃料極出口ガスは、改質室である内筒6c内に入ってガス出口9側へと改質用触媒7と接触しながら移動させられ、この間に燃料極出口ガスは、ガス入口8から導入されて炭酸塩吸着剤10側へ流れる高温の燃料極出口ガスの流れと対向流となって再び加熱され、約700℃の温度で燃料極出口ガスの顕熱のみを利用した改質が行われる。改質反応において内筒6cが温度差で伸縮する場合は、内筒6cの一端がフリーとしてあるため、容易に熱伸縮を吸収することができる。

【0046】図7は図6の変形例を示すもので、図5(ロ)と同様に、改質用触媒7を外筒6dと内筒6cとの間に充填して改質室とし、内筒6c内の他端側に炭酸塩吸着剤10を配置し、且つ内筒6cの一端にガス入口8を設け、外筒6dの一端側にガス出口9を設けたものである。

【0047】この実施例でも図6の場合と同様に炭酸塩蒸気を除去して残留メタンの改質を効率よく行うことができる。

【0048】図8は更に他の変形例を示すもので、図6に示す内筒6cの内側にセンターパイプ6eを同心状に配し、該センターパイプ6eの他端側を支持させて一端側をフリーとし、センターパイプ6eと内筒6cとの間に改質用触媒7を充填して改質室とし、改質室を通過したガスがセンターパイプ6e内へ一端側より入り、対向流となるように流れて他端側より排出させられるようにしたものである。

【0049】この実施例では、たとえば、680℃の高温でガス入口8より外筒6d内に入って来た燃料極出口ガスは、他端側へ移って炭酸塩吸着剤10を通り、ここで470℃に温度を下げて炭酸塩吸着剤10に吸着された炭酸塩蒸気を凝縮させる。炭酸塩蒸気が除去されたガスは改質用触媒7と接触しながら内筒6cの他端側から一端側へ流れる間に加熱されて改質反応により改質が行われ、ガス中に含まれている残留メタンが減少させられる。改質されたガスは、約660℃となってセンターパ

イプ6e内を通り排出され、出口では約500℃として排出される。

【0050】上記の改質反応により温度差によって内筒6c、センターパイプ6eは伸縮するが、それぞれ一方の端がフリーとしてあるため、熱伸縮を吸収することができる。

【0051】なお、本発明は、熔融炭酸塩型燃料電池発電装置において用いる場合について示したが、燃料極における燃料電池反応で $H_2O$ を発生する他の燃料電池

(固体電解質型燃料電池等)にも適用できること、燃料電池の下流側に改質器を設置して、上流側改質器と2段にした場合を示したが、更に下流側に改質器を設置して、3段、4段としてもよいこと、図1乃至図8に示す各改質器は図示の姿勢で設置してもよく、又、天地を逆にして設置してもよく、あるいは横にして用いるようにしてもよいこと、その他本発明の要旨を逸脱しない範囲内で種々変更を加え得ることは勿論である。

【0052】

【発明の効果】以上述べた如く、本発明の燃料電池発電装置における改質方法及び装置によれば、燃料電池の燃料極への燃料ガスとして改質されて燃料極へ供給され、該燃料極から排出された燃料極出口ガス中に残っている未改質の原燃料を、燃料極での反応により生じた水蒸気と燃料極出口ガスが保有する顕熱のみを利用して改質し、残留している原燃料の量を減少させて、全体としての改質率を高めるようにするので、改質器としては容器内に改質用触媒を充填して改質室とした簡単な構造と運転制御で高改質率が得られ、これに伴い、燃料電池上流側の改質器での改質温度は高くしなくてもシステム圧力が高い状況の下で高改質率が得られ、又、上記燃料極出口ガスの顕熱のみで改質する改質器の容器に蓋を設けて、改質用触媒を交換できるようにするか、あるいは、改質用触媒を複数のブロックに区画して部分的な交換ができるようにし、更には容器内部を2重もしくは3重構造にして改質用触媒充填部にガスが移る手前位置に炭酸塩吸着剤を設置する構成とすることにより、燃料極出口ガス中に改質用触媒を劣化させる炭酸塩蒸気が含まれていて改質用触媒を部分的に劣化させても、劣化の度合いによって簡単に改質用触媒を部分的に交換でき、又、かかる炭酸塩蒸気を除去することによって未然に改質用触媒の劣化を防止できる、等の優れた効果を奏し得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例を示すシステム系統の概略図である。

【図2】本発明における改質器の一例を示す概略図である。

【図3】本発明における改質器の他の例を示す斜視図である。

【図4】本発明における改質器の別の例を示す概略図である。

11

12

【図5】本発明における改質器の更に他の例を示すもので、(イ)は容器を2重構造にし内筒内を改質室として再生式熱交換を行わせるようにした概略図、(ロ)は内筒と外筒の間を改質室として再生式熱交換を行わせるようにした概略図である。

【図6】本発明における改質器の更に他の例を示す概略図である。

【図7】図6の変形例を示す概略図である。

【図8】図6の更に他の変形例を示す概略図である。

【図9】従来の燃料電池発電装置の一部を示す概略図である。

【図10】改質器出口のメタン濃度10%における改質温度と圧力の関係を示す図である。

【図11】システム圧力と燃料電池の発電効率の関係を示す図である。

【図12】改質温度を一定にしたときの圧力と改質率の関係を示す図である。

# 【符号の説明】

I, II 熔融炭酸塩型燃料電池

1 上流側改質器

2 電解質板

3 酸素極

4 燃料極

5 改質器

6 容器

6a 容器本体

6b 蓋

6c 内筒

6d 外筒

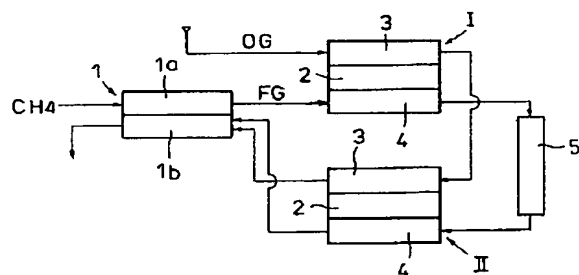
7 改質用触媒

8 ガス入口

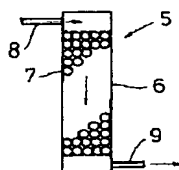
9 ガス出口

10 炭酸塩吸着剤

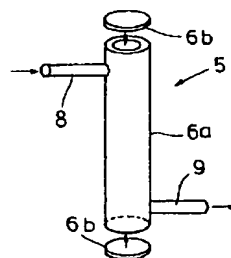
【図1】



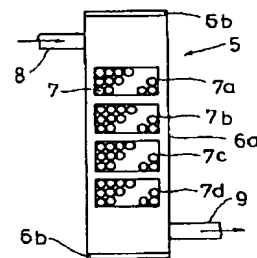
【図2】



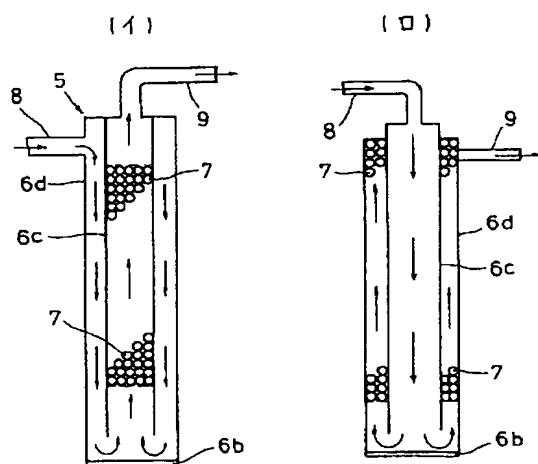
【図3】



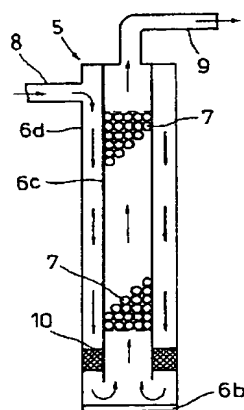
【図4】



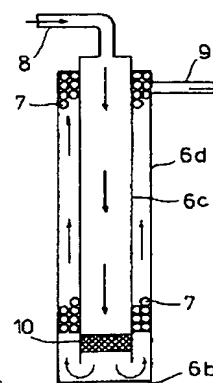
【図5】



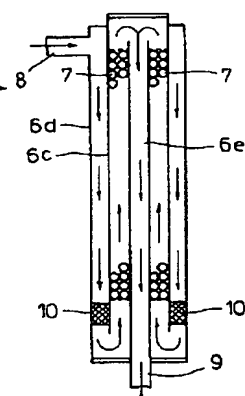
【図6】



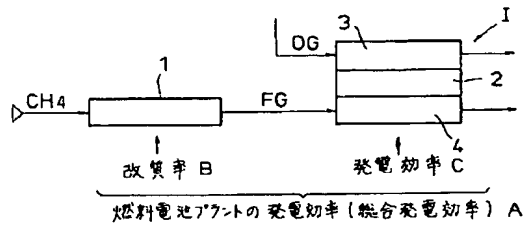
【図7】



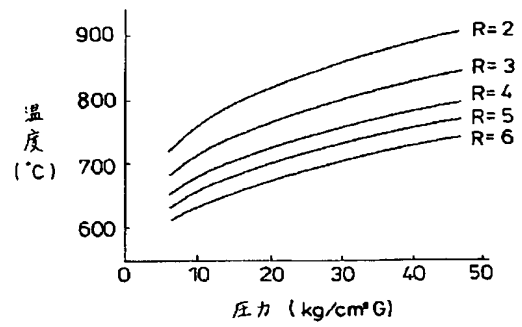
【図8】



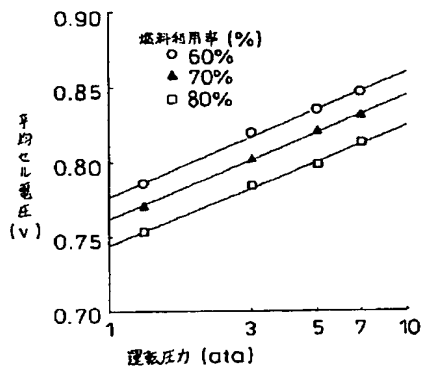
【図9】



【図10】



【図11】



【図12】

